

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-217582

(43)Date of publication of application : 27.08.1993

---

(51)Int.Cl. H01M 4/62  
H01M 4/02  
H01M 10/40

---

(21)Application number : 04-045960

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 31.01.1992

(72)Inventor : YAMAHIRA TAKAYUKI  
ANZAI MASANORI

---

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the electric discharge characteristic such as cycle life characteristic, in a nonaqueous electrolyte secondary battery having a high electric discharge voltage like a battery using lithium, lithium alloy or carbonaceous material for negative electrode.

CONSTITUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery using a positive mix containing a positive active material and an electric conductive agent, as a positive electrode, a transition metal carbide is used as the electric conductive agent. In this case, the transition metal carbide used as the electric conductive agent is contained preferably in the range of 0.5-15wt.% in the positive mix.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-217582

(43)公開日 平成5年(1993)8月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/62	Z		
	4/02	C		
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-45960	(71)出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22)出願日	平成4年(1992)1月31日	(72)発明者	山平 隆幸 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1 株式会社ソニー・エナジー・テック郡山 工場内
		(72)発明者	安斉 政則 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1 株式会社ソニー・エナジー・テック郡山 工場内
		(74)代理人	弁理士 田治米 登 (外1名)

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【目的】 負極にリチウム、リチウム合金または炭素質材料等を使用した電池のように放電電圧の高い非水電解質二次電池において、サイクル寿命特性等の放電特性を改善する。

【構成】 正極に正極活物質および導電剤を含んでなる正極合剤を用いた非水電解質二次電池において、導電剤として遷移金属炭化物を使用する。この場合、導電剤として使用する遷移金属炭化物は、正極合剤中に0.5～15重量%含有させることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極に正極活物質および導電剤を含んでなる正極合剤を用いた非水電解質二次電池において、導電剤として遷移金属炭化物を使用することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 導電剤として使用する遷移金属炭化物が、正極合剤中に0.5～15重量%含まれる請求項1記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、非水電解質二次電池に関する。更に詳しくは、この発明は、負極活物質としてリチウム、リチウム合金または、リチウムをドーブ・脱ドーブできる炭素質材料等を使用した非水電解質二次電池において、放電特性、特に容量保持率を向上させた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ビデオカメラやラジカセ等のポータブル機器の普及に伴い、使い捨てとなる一次電池に代わって、繰り返し使用できる二次電池に対する需要が高まっている。

【0003】ところで、現在使用されている二次電池の殆どはアルカリ電解液を用いたニッケルカドニウム電池である。しかし、この電池の電圧は約1.2Vしかないので、電池のエネルギー密度を向上させることが困難である。また、常温での自己放電率が1か月で20%以上の高い数値を示すという欠点もある。

【0004】そこで、電圧が3V以上の値を示し且つ高いエネルギー密度を有し、しかも自己放電率も低い二次電池として、電解液に非水溶媒を使用し、負極に金属リチウム等の軽金属を使用した非水電解質二次電池が検討されてきた。しかし、このような非水電解質二次電池は、負極に使用する金属リチウム等が充放電の繰り返しによりデンドライト状に成長して正極と接触し、その結果、電池内部において短絡が生じやすいという欠点を有する。そのため、このような非水電解質二次電池の実用化は困難となっている。

【0005】そこで、リチウム等を他の金属と合金化し、この合金を負極に使用した非水電解質が検討された。しかし、このような合金は充放電を繰り返すと粒子化し易いため、やはり実用化が困難となっている。

【0006】これに対して、リチウムをドーブ・脱ドーブできるコークス等の炭素質材料を負極活物質として使用する非水電解質二次電池（特開昭62-90863号公報等）が提案された。この非水電解質二次電池は、負極が上述のような欠点を有していないのでサイクル寿命特性がある程度改善されたものとなる。

【0007】一方、非水電解質二次電池の正極活物質としては、本願の発明者が先に提案したような $Li_xMO_2$ （Mは1種以上の遷移金属を表し、 $0.05 < x <$

1.10である）が、電池容量が向上し、高エネルギー密度が得られる活物質として提案されている。なお、このような活物質は一般にグラファイト等のカーボン類からなる導電剤、電解質、結着剤等と混合され、正極合剤として正極材料に用いられる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述のような負極にリチウム、リチウム合金または炭素質材料等を使用した非電解質二次電池は、ニッケルカドニウム電池等の二次電池に比べて放電電圧が極めて高いため、導電剤として従来使用されていたグラファイト等のカーボン類が酸化され、電池のサイクル寿命特性を向上させることができないという問題点があった。

【0009】この発明は、このような従来技術の課題を解決しようとするものであり、負極にリチウム、リチウム合金または炭素質材料等を使用した電池のように放電電圧の高い非水電解質二次電池においても、サイクル寿命特性等の放電特性に優れ、ガスを発生させることのない非水電解質二次電池を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、この発明は、正極に正極活物質および導電剤を含んでなる正極合剤を用いた非水電解質二次電池において、導電剤として遷移金属炭化物を使用することを特徴とする非水電解質二次電池を提供する。

【0011】以下、この発明を詳細に説明する。

【0012】この発明の非水電解質二次電池は、その正極合剤に使用する導電剤として遷移金属炭化物を使用したことを特徴としている。この場合、遷移金属炭化物としては、TaC、TiC、WC、MoC、HfC等のMC型の侵入型炭化物やTa<sub>2</sub>C、Mo<sub>2</sub>C等のM<sub>2</sub>C型の侵入型炭化物を使用するのが導電性、化学的安定性の点から好ましい。

【0013】このような遷移金属炭化物の使用量としては、必要とする電池容量、電池形状等に応じて適宜定めればよいが、一般には容量保持率を向上させるために正極合剤中に0.5～15重量%含まれるようにすることが好ましく、より好ましくは初期電池容量も向上させるために3～10%含まれるようにすることが好ましい。

【0014】なお、この発明において、導電剤は必ずしもこのような遷移金属炭化物だけで構成する必要はなく、遷移金属炭化物の他にグラファイト等を併せて使用してもよい。

【0015】この発明の非水電解質二次電池は、上記のように正極合剤に使用する導電剤として遷移金属炭化物を使用する限り、他の構成については負極にリチウム、リチウム合金または炭素質材料等を使用した従来の非水電解質二次電池と同様にすることができる。

【0016】例えば負極にリチウムをドーブ・脱ドーブ

できる炭素質材料を使用する場合、その炭素質材料としては、具体的には、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を焼成したもの）、炭素繊維、活性炭等を用いることができる。

【0017】また、負極に使用するリチウム合金としては、 $Li-Al$ 、 $Li-Sn$ 、 $Li-Pb$ 等の合金類をあげることができる。

【0018】正極合剤を形成する正極活物質、結着剤等についても、非水電解質二次電池に使用される一般的なものを使用することができ、例えば正極活物質としては、 $Li_xMO_2$ （ $M$ は1種以上の遷移金属を表し、 $0.05 < x < 1.10$ である）等を好ましく使用することができる。

【0019】電解液も有機溶剤に電解質を溶解したものであれば従来から知られていたものを広く使用することができ、その場合の有機溶剤としては例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチラクトン等のエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、置換テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ピラン及びその誘導体、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等のエーテル類、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の3置換-2-オキサゾリジノン類があげられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。また電解質としては、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、リンフッ化リチウム、塩化アルミン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等を使用することができる。

【0020】また、このような電解液に代えて固体電解質を使用してもよい。

【0021】電池の形状についても特に制限はなく、円筒形、角形、コイン形、ボタン形等種々の形状にすることができる。

【0022】

【作用】この発明の非水電解質二次電池において正極合剤に導電剤として配合する遷移金属炭化物は、耐酸化性、耐還元性に優れ、導電性も金属並に高いので、放電特性に優れ、高い電圧においてもサイクル劣化が生じない。したがって、この発明の非水電解質二次電池は、負極にリチウム、リチウム合金または炭素質材料等を使用して放電電圧を高くしても、サイクル寿命特性等の放電特性が優れたものとなる。

【0023】また、この発明の非水電解質二次電池は、高密度が高く充填性にも優れたものとなり、電池容量が向上したものとなる。

【0024】

【実施例】以下、この発明の実施例を図面に基づいて具体的に説明する。

【0025】実施例1

図1に示したような、負極板2、セパレータ3a、正極板1、セパレータ3bを巻き回して缶4に収容した円筒形の非水電解質二次電池を製造した。

【0026】この非水電解質二次電池の製造に際しては、まず、正極板1を次のように製造した。すなわち、正極活物質は、炭酸リチウム1モルと炭酸コバルト2モルとを混合し、 $900^{\circ}C$ の空气中で5時間焼成して $LiCoO_2$ を得、この $LiCoO_2$ をボールミルで粉碎することにより得た。そして、正極活物質としてこの $LiCoO_2$  91重量部、導電剤として $TaC$  6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部を混合し、さらに分散剤としてN-メチルピロリドンを加えてペーストを作った。このペーストを厚さ $30\mu m$ のアルミニウム箔製の集電体の両面に均一に塗布して乾燥させ、その後ローラープレスを行うことによって正極板1を得た。なお、この正極板1は、幅 $35mm$ 、長さ $300mm$ 、厚さ $0.18mm$ の板状体に形成した。また、この正極板1の端部には、アルミニウムの導線5を溶接によって取り付けした。

【0027】次に、負極板2を次のようにして製造した。すなわち、負極活物質として、ピッチコークスを振動ミル中で直径 $12.7mm$ のステンレス鋼球と共に2分間粉碎することにより粒状のピッチコークスを得た。このピッチコークス真密度は $2.03g/cm^3$ 、X線回折により日本学術振興会法に準じて求めた002面の面間隔は $3.64$ オングストローム、C軸方向の結晶厚み $L_c$ は $40$ オングストロームであった。この負極活物質とするピッチコークス90重量部と結着剤としてポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合し、さらに分散剤としてN-メチルピロリドンを加えてペーストを作った。そして、図2に示したように、このペーストを厚さ $10\mu m$ の銅箔の集電体6の両面に均一に塗布して活物質層7a、7bを形成し、乾燥させ、その後ローラープレスを行うことによって負極板2を得た。なお、この負極板2は、幅 $35mm$ 、長さ $300mm$ 、厚さ $0.2mm$ の板状体に形成した。また、この負極板2の端部には、ニッケルのリード線（図示せず）を溶接によって取り付けした。

【0028】上記のようにして得た正極板1と負極板2とポリプロピレン製の一對の薄板状セパレータ3a、3bとを用い、負極板2、セパレータ3a、正極板1、セパレータ3bの順に積層し、これを渦巻型に巻き回した。そして、この巻回体をニッケル鍍金を施した鉄製の缶4内に収納した。このとき、上述のニッケルのリード線を缶4及び電池蓋8に溶接した。

【0029】電解液としては、六フッ化リン酸リチウムを1モル/リットル溶解した炭酸プロピレンと、ジメチルカーボネートとの混合液を用いた。そして、この混合液を上記の缶4に注入し、ポリプロピレン製のガスケット8と電池蓋9とを缶4内の上部に挿入し、缶4の上部

をかしめることによって電池を密封し、図1に示したような外径13.8mm、高さ45mmの円筒状の非水電解質二次電池を製造した。

#### 【0030】実施例2

正極板1の導電剤としてWCを使用する以外は実施例1と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

#### 【0031】実施例3

正極板1の導電剤としてMoCを使用する以外は実施例1と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

#### 【0032】比較例

正極板1の導電剤としてグラファイトを使用する以外は\*

\*実施例1と同様にして非水電解質二次電池を製造した。

【0033】実施例1～実施例3、比較例の非水電解質二次電池について、充電電流100mA、終止電圧4Vまでの定電流充電を行い、次に放電電流100mA、終止電圧2.5Vまでの定電流放電を行うといった充放電を100回繰り返した。この場合、1回目、10回目、100回目の電池容量を測定した。また、容量保持率として、1回目に対する100回目の電池容量を算出した。結果を表1に示した。

#### 【0034】

【表1】

	導電剤	添加量 (重量部)	容量 (mAh)			容量保持率 (100回/1回) %
			1回	10回	100回	
実施例1	TaC	6	412	384	375	91
実施例2	WC	6	407	378	370	91
実施例3	MoC	6	403	376	370	92
比較例	グラファイト	6	395	360	345	87

表1の結果から、この発明の実施例は容量保持率が高く、サイクル特性が優れていることが確認できた。

#### 【0035】実施例4～10

導電剤として使用したTaCの配合量を表2のように変える以外は実施例1と同様にして非水電解質二次電池を※

20※製造し、充放電を100回繰り返してその場合の電池容量を測定し、容量保持率を求めた。結果を表2に示した。

#### 【0036】

【表2】

	導電剤	添加量 (重量部)	容量 (mAh)			容量保持率 (100回/1回) %
			1回	10回	100回	
実施例4	TaC	0.1	340	295	240	71
実施例5	TaC	0.5	370	345	330	89
実施例6	TaC	1.0	390	360	355	91
実施例7	TaC	3.0	410	384	375	91
実施例8	TaC	10.0	403	380	370	92
実施例9	TaC	15.0	380	356	350	92
実施例10	TaC	20.0	350	310	290	93

表2の結果から、この系の非水電解質二次電池においては、導電剤としてTaCを0.5～15重量部使用するとグラファイトを6重量部使用した比較例よりも容量保持率が向上すること、特にTaCを3～10重量部すると初期容量、容量保持率共に著しく向上することが確認できた。

#### 【0037】

【発明の効果】この発明の非水電解質二次電池によれば、負極にリチウム、リチウム合金または炭素質材料等を使用して放電電圧を高くしても、サイクル寿命特性等

の放電特性を向上させることが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例の電池の部分断面正面図である。

【図2】この発明の実施例の負極板の斜視図である。

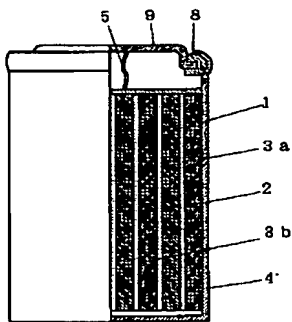
#### 【符号の説明】

- 1 正極板
- 2 負極板
- 3a、3b セパレータ
- 4 缶

(5)

特開平5-217582

【図1】



【図2】

